

PCBs und CPs in Baumaterialien – Übersicht und Entsorgung

1 Einführung

Polychlorierte Biphenyle (PCBs) und Chlorparaffine (CPs) sind organische Chlorverbindungen, welche in zahlreichen Baumaterialien Anwendung fanden. PCBs wurden noch vor dem Zweiten Weltkrieg eingesetzt, vor allem in Dielektrika (nichtleitende Substanz) von Transformatoren. Des Weiteren fanden PCBs als Weichmacher und Brandhemmer Anwendungen in Beschichtungen von mineralischen und metallischen Oberflächen und in Fugendichtungsmassen, z.B. Gebäudetrennfugen, Anschlussfugen bei Fenstern. Auch wurde PCB als Trägersubstanz für Holzschutzmittel eingesetzt. Als 1972 der Einsatz von PCBs in offenen Systemen verboten wurde, kamen vermehrt CPs zum Einsatz und sind bis heute noch weit verbreitet [1]. Die jährliche CP-Produktion liegt heute bei weit über 1 Million t und steigt rasant an.

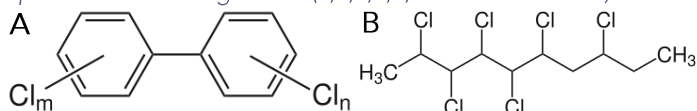
Die Toxizität von chlorierten Kohlenwasserstoffen war seit 1937 bekannt [2]. Zahlreiche Studien in den 70er Jahren zeigten auf wie sich PCBs weltweit verteilen können und sich in der Nahrungskette anreichern [3]. Die Schädigung betrifft vor allem das zentrale Nervensystem und hormonale Steuermechanismen. Einige PCB Substanzen haben ähnliche Wirkung wie die Dioxine, weshalb die Toxizität der PCBs oft relativ zum Dioxin 2,3,7,8-TCDD (= 100%) ausgedrückt wird. Die relative Toxizität liegt damit zwischen 0.001-10%. PCBs wurden vom Stockholmer Übereinkommen international seit 2004 verbannt.

Bei den CPs ist auch sowohl die Toxizität als auch die Anreicherung in der Umwelt ein Problem. Problematisch sind vor allem kurz- und mittelkettige CPs. Diese wurden 2017 ebenfalls in das Stockholmer Übereinkommen aufgenommen. Als Bauschadstoff bleiben PCBs/CPs relevant. Es ist wichtig, dass sie rechtzeitig erkannt und fachgerecht gehandhabt werden.

2 Substanzen und Analytik

Es gibt 209 PCB Kongenere, bzw. strukturell ähnliche Moleküle (Abb. 1). Diese sind nach Chlorgehalt sortiert und durchnummeriert (BZ-Nomenklatur) [4]. Als Leit-Kongenere der PCBs werden 6 Verbindungen angesehen, welche bei der Bestimmung analysiert werden (Tab. 1). Die Analyse erfolgt meist mit GC-MS nach einer organischen Extraktion [5]. Für Luftanalysen werden PCBs mittels PU-Schaum oder Florisil aus der Luft gebunden (VDI 2464, 4300). Da PCB-haltige Produkte Mischungen zahlreicher Kongenere sind, wird die Summe der 6 Leit-Kongenere mit einem Korrekturfaktor multipliziert. Ist anhand der relativen Verteilung der Leitsubstanzen das Produkt identifiziert worden, kann ein entsprechender Korrekturfaktor genommen werden (z.B. 8.5 für Clophen A30), ansonsten wird die Summe mit 5 (Konventionwert) multipliziert und man erhält damit die totale Menge an PCB [6]. In der Schweiz ist auch der Faktor 4.3 in Gebrauch. Kongenere mit bis zu 5 Cl-Atomen sind eher leicht flüchtig und tragen hauptsächlich zur Luftbelastung in geschlossenen Räumen bei.

Abbildung 1: A – Allgemeine Struktur der PCB-Kongenere. B – Beispiel eines kurzkettigen CPs (2,3,4,6,7,8-Hexachlordecan).



Bei den CPs unterscheidet man zwischen kurz- (C10-C13), mittel- (C14-C17) und langkettigen (C18-C28) Molekülen. Der Einsatz kurzkettiger CPs in Gegenständen ist in der Schweiz seit 2018 mit einer maximalen Mengenanteil von 0.15% begrenzt. Wegen der komplizierten Stoffgemische ist eine genaue Quantifizierung der CPs auch heute noch schwierig. Als Analysemethoden stehen diverse GC-MS-basierten Techniken zur Verfügung, immer wie mehr sind LC-basierte Methoden im Einsatz [7].

Nr.	Bezeichnung	Anz Cl	Dampfdruck [atm]
28	2,4,4'-Trichlor-Biphenyl	3	$1.5 \cdot 10^{-7}$
52	2,2',5,5'-Tetrachlor-Biphenyl	4	$8.9 \cdot 10^{-7}$
101	2,2',4,5,5'-Pentachlor-Biphenyl	5	$1.4 \cdot 10^{-8}$
138	2,2',3,4,4',5-Hexachlor-Biphenyl	6	$1.5 \cdot 10^{-9}$
153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlor-Biphenyl	6	$2.5 \cdot 10^{-9}$
180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlor-Biphenyl	7	$3.0 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 1: Die PCB Leit-Kongenere und ihre Eigenschaften [8].

3 Aktuelle geschlossene Anwendungen von PCBs

Das Problem von PCB-haltigen Transformatorenflüssigkeiten scheint im Gebäudebereich grösstenteils gebannt zu sein. Verblieben sind Vorschaltgeräte von älteren Fluoreszenzlampen, welche noch PCBs enthalten könnten. Zwar wurden PCBs in geschlossenen Anwendungen 1986 in der Schweiz verboten, dennoch können in Gebäuden bei älteren Fluoreszenzlampen noch PCB-haltige Vorschaltgeräte gefunden werden (mit bis zu 80 g PCB), vor allem mit Baujahr 1950-1983. Es wird vermutet, dass mehr als 50% der heute eingebauten Vorschaltgeräte noch PCB-haltig sind [9]. Da es schwierig ist, diese zu erkennen, sollten solche Lampen als Ganzes demontiert und als Elektroschrott entsorgt werden, so dass potenziell PCB-haltige Bauteile nicht mit anderen Abfällen gemischt werden.

4 Offene Anwendungen von PCBs und CPs

Offene Anwendungen von PCBs und CPs beinhalten Farbanstriche, Korrosionsschutzbeschichtungen (Chlorkautschuk) und Fugendichtungsmassen (Abb. 2). Da Bauteile mit PCB-haltigen Farbanstrichen bei tieferen Konzentrationen über ein Zementwerk oder Schmelzwerk entsorgt werden können, gelangen immer noch unbekannte Mengen an PCBs in Recyclingkreisläufe. Zwar werden die Substanzen bei Temperaturen $>380^\circ\text{C}$ zerstört, dennoch können sie bei unsachgemässer Handhabung in die Umwelt gelangen [4]. So gelangten in Choindex, JU zwischen 2007 und 2011 PCBs in die Birs. Als Quelle werden an ein Schmelzwerk angelieferten Metalle vermutet [10].

Bei PCBs ist bekannt, dass sie hauptsächlich über die Nahrung aufgenommen werden; die Konzentration steigt fast linear mit dem Alter der Person. Einen Zusammenhang zwischen Luftbelastung und Blutwerten konnte zwar nicht nachgewiesen werden, dennoch bestehen Unsicherheiten, denn bereits kleinste über die Luft aufgenommenen Mengen könnten potenzielle hormonelle Wirkung ausüben. Deshalb geben Fugen und Anstriche im Innenbereich Verdacht auf Belastung der Innenraumluft. Vor allem die Belastung von Kindern und Ungebore-

nen kann geistige und sensomotorische Störungen verursachen [11]. Es wurden zwei Richtwerte für die Innenraumluft erarbeitet: 24 Stunden-Wert (Wohnungen, Spitäler, Altersheime) von $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und 8 Stunden-Wert (Schulhäuser, Kindergärten, Büros) von $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Bei Belastungsverdacht sowie nach erfolgter Sanierung sind Luftmessungen angesagt.

5 Entsorgung PCB- und CP-haltiger Materialien

Die Entsorgungswege für PCBs und CPs sind kompliziert. Eine Übersicht gibt die Abb. 3. Nicht nur die Konzentration, sondern auch das Bauteil und die Anwendungsart sind entscheidend. Da bei der Diagnostik die zu untersuchende Farbschicht direkt beprobt wird, beziehen sich die Resultate auf den Farbanstrich. Oft kann die PCB Konzentration aber für die Entsorgung auf das ganze Bauteil (z.B. Betonboden) bezogen werden. Um die erhaltene PCB Konzentration (CF) auf das ganze Bauteil auszurechnen, müssen zusätzliche Parameter bekannt sein, wie die Dicke der Farbschicht d_F und des Bauteiles d_B , sowie die Dichten der Farbschicht ρ_F und des Bauteiles ρ_B . Als Beispiel kann ein Kellerboden (100 mm Beton) betrachtet werden, welcher mit einer 0.1 mm dicken Farbschicht mit $200 \text{ mg}/\text{kg}$ PCB überstrichen ist. Der Gewichtsanteil der Farbschicht kann berechnet werden als:

$$f_F[\%] = 100\% * \left(\frac{(d_B[\text{mm}] * \rho_B \left[\frac{\text{t}}{\text{m}^3} \right])}{(d_F[\text{mm}] * \rho_F \left[\frac{\text{t}}{\text{m}^3} \right])} + 1 \right)^{-1} = 0.09\%$$

Die Konzentration im Bauteil C_B ergibt sich dementsprechend aus der PCB-Konzentration in der Farbe C_P :

$$C_B \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right] = C_P \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right] * f_F[\%] = 0.18 \text{ mg}/\text{kg}$$

Der Wert liegt somit unterhalb des Recycling-Schwellenwertes von $0.5 \text{ mg}/\text{kg}$; das Bauteil kann recycelt werden.

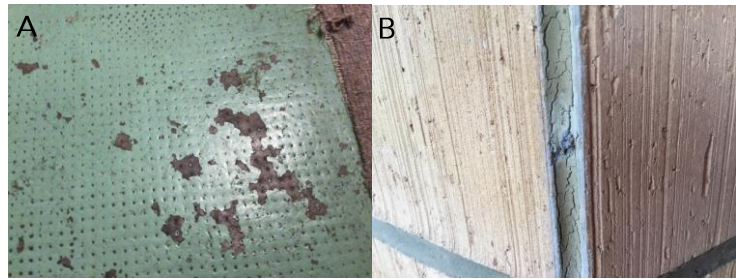


Abbildung 2: A – PCB-haltiger Kellerbodenanstrich. B – PCB-haltige Fugenmasse in der Ecke einer Backsteinmauer.

Solche Berechnungen sind mit Vorsicht auszuführen. In grenzfälligen Situationen (z.B. zwischen Deponie E und SAVA) sollten Materialdicken und -dichten möglichst genau bestimmt werden.

Dr. Konstantin von Gunten

6 Quellen

- [1] BAFU. 2021. PCB. bafu.admin.ch. [online, Zugriff Juni 2021]
- [2] Drinker C.K. et al. 1937. The problem of possible systemic effects from certain chlorinated hydrocarbons. The Journal of industrial hygiene and toxicology, 19.
- [3] Bush B. et al. 1974. Toxicity and persistence of PCB homologs and isomers in the avian system. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2.
- [4] DGUV. 2014. Tätigkeiten mit PCB-haltigen Produkten.
- [5] Bühler F. et al. 2017. Messmethoden im Abfall- und Altlastenbereich. BAFU
- [6] Tremp J. et al. 2003. Richtlinie - PCB-haltige Fugendichtungsmassen. BU-WAL.
- [7] Bogdal C. 2018. Analysemethoden für Chlorparaffine für den Vollzug umweltrechtlicher Vorschriften. BAFU.
- [8] Murphy T.J. et al. 1987. Equilibration of polychlorinated biphenyls and toxaphene with air and water. Environmental Science and Technology, 21.
- [9] Arnet R. 2020. Sind PCB in Vorschaltgeräten, heute noch ein Thema? Bil-Bau.ch. [online, Zugriff Juni 2021]
- [10] Vermeirssen E. 2016. Passivsammler als Schadstoff-Fahnder finden PCB-Quelle in der Birs. oekotoxzentrum.ch. [online, Zugriff Juni 2021].
- [11] Waeber R. und Brüscheweiler B. 2002. Richtwerte für PCB in der Innenraumluft. BAG.

Abbildung 3: Übersicht über Entsorgungswege von PCB/CP-haltigen Materialien.

